

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2003-215012

(P2003-215012A)

(43)公開日 平成15年7月30日(2003.7.30)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 1 N 5/02

識別記号

F I

G 0 1 N 5/02

テマコード*(参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2002-17742(P2002-17742)

(22)出願日 平成14年1月25日(2002.1.25)

(71)出願人 000101639

アラコ株式会社

愛知県豊田市吉原町上藤池25番地

(72)発明者 近藤 考司

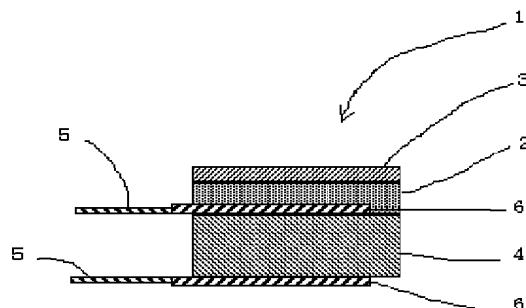
愛知県豊田市吉原町上藤池25番地 アラコ
株式会社内

(54)【発明の名称】 水素ガスセンサ

(57)【要約】

【課題】圧電振動体の表面上に水素ガス選択層を固定することにより、水素が存在する雰囲気中の水素ガス濃度を測定する水素ガスセンサにおいて、測定後に初期状態に戻ることが可能な構成とすることにより、再度使用しても、測定誤差が大きくなるおそれを軽減する。

【解決手段】電極(6)を固定した圧電振動体(4)の表面に炭素層(2)を形成し、さらにその上にパラジウムと銀の合金とからなる水素ガス選択層(3)を形成する。このように構成された水素ガスセンサ(1)の前記圧電振動体(4)の共振周波数の変化量を検出することにより、それが置かれた雰囲気中の水素濃度を検出する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】電極を固定した圧電振動体と、前記圧電振動体の表面に固定されるパラジウムと銀の合金からなる水素ガス選択層とから構成され、前記圧電振動体の共振周波数の変化量より、前記水素ガスセンサが置かれた雰囲気中の水素ガス濃度を判定することを特徴とする水素ガスセンサ。

【請求項2】前記水素ガス選択層と前記圧電振動体の間に炭素層が介在されていることを特徴とする水素ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、圧電振動体上に固定された水素ガス選択層により、前記水素ガス選択層が置かれた雰囲気中の前記水素ガスの濃度を検出する水素ガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】水素ガスセンサとしては、特開平2-110341号公報に開示されている技術がある。これは、水晶振動子の表面に水素ガスを吸着するパラジウム層をスパッタリング法により形成してなるものである。この水素ガスセンサが置かれた雰囲気中の水素ガスは、その濃度に応じて水晶振動子表面のパラジウム層に吸着される。この水素ガスセンサは、水素の吸着によるパラジウム層の重量増加に応じて水晶振動子の共振周波数が変化することを測定することにより、この水素ガスセンサが置かれた雰囲気中の水素ガス濃度を測定するものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記従来技術では、未使用（以後初期状態と記す）の水素ガスセンサを水素が存在する雰囲気中に置いて、前記雰囲気中の水素ガス濃度を測定した後、同じ水素ガスセンサを使用して、別の雰囲気中で前記と同様の測定を行なうためには、一度パラジウム層内に入り込んだ水素をパラジウム層から解離させる必要がある。パラジウム層内に取り込まれた水素は、水素の存在しない雰囲気中に前記水素ガスセンサを置けば、大部分の水素は前記パラジウム層から自然に解離するのであるが、微量の水素が前記パラジウム層内に残されてしまう。従って、前記水素ガスセンサから完全に水素を解離させる（初期状態に戻す）ことはできず、水素の存在しない雰囲気中の共振周波数が初期状態の水素ガスセンサの共振周波数（以下初期値と記載する）と大きく異なるものとなってしまう。その為、前記水素ガスセンサを再利用しても、誤差が大きくなってしまうという問題があった。

【0004】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、水素が存在する雰囲気中の水素ガス濃度の測定に使用しても、その後、水素の存在しない雰囲気中に置けば、共振周波数

を、ほぼ初期値と同じ値にすることが可能であり、再利用しても誤差が生じるそれを低減できる水素ガスセンサを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成すべく請求項1に記載した本発明の水素ガスセンサは、電極を固定した圧電振動体と、前記圧電振動体の表面に固定されるパラジウムと銀の合金からなる水素ガス選択層とから構成され、前記圧電振動体の共振周波数の変化量より、前記水素ガスセンサが置かれた雰囲気中の水素ガス濃度を判定することを特徴とするものである。

【0006】さらに、前記目的を達成すべく請求項2に記載した本発明の水素ガスセンサは、前記水素ガス選択層と前記圧電振動体の間に炭素層が介在されていることを特徴とするものである。

【0007】

【発明の効果】本発明による水素ガスセンサによれば、水素ガスセンサを水素が存在する雰囲気中の水素ガス濃度の測定に使用した後、前記水素ガスセンサを水素の存在しない雰囲気中に置くことによって、初期値とほぼ同じ値を示す状態に戻すことが可能となる。従って、本発明による水素ガスセンサは、再利用しても誤差が生じるそれを低減できる。

【0008】

【発明の実施の形態】図1は、本発明によるガスセンサの実施の形態を示すものである。まず、ATカットした薄い板状の水晶振動子（圧電振動子）4の両面に電極6を固着する。次に、スパッタリング法により、前記水晶振動子4の一面に100%の炭素をターゲットとして厚さ0.3μm程度の炭素層2を形成する。次いで炭素層2と同様、スパッタリング法により、前記炭素層2の上からパラジウム70wt%、銀30wt%のパラジウム合金をターゲットとして厚さ0.01μm程度の水素ガス選択層3を形成する。そして、各電極6に導線5を接続する。これにより、本発明における水素ガスセンサ1は完成する。

【0009】

前述のようにして得られた水素ガスセンサ1を利用して、図2に示す実験装置7にて水素ガスの濃度測定を行なった。前記実験装置7は、ガス流入口9とガス流出口10を備えたものであり、流入ガスは図の矢印に示す方向へ、一方向に流れる構成となっている。また、ガス流通路11および水素ガスセンサ1の端部にOリング8を取り付け、流入口9から流入したガスが実験装置7の側部から漏れること、もしくは無関係のガスが実験装置7の側部から流入して、雰囲気中の水素ガス濃度が予定外に変わることを防いでいる。

【0010】

前記のような実験装置7に、炭素層2および水素ガス選択層3を上方に向けた状態で、上下両側端部からOリング8を挟んで水素ガスセンサ1を固定した。前記のように固定した水素ガスセンサ1に対して、

常温・常圧の条件で、水素および窒素を、所定の割合で200cc/minの速度で800秒の間ガス流入口9より流入した。この時、前記水素と窒素の割合は、水素0%の状態から、25%、50%、75%、100%と上昇させていき、その後、75%、50%、25%、0%と低下させていった。その結果を図3に記す。

【0011】図3は、横軸に時間値をとり、縦軸に、水素ガス濃度0%の時に示した共振周波数に対する変化量をとってプロットしたグラフである。また、図中の共振周波数変化量が数十秒間一定の値を示している部分（横軸に対してほぼ水平なラインとなっている部分（以下水平ライン部と記載する））は、一定濃度のガスを継続して注入口9より流入している状態を表している。従って、図中1）、2）、3）、4）、5）の各番号の下方に位置する水平ライン部は、それぞれ0%、25%、50%、75%、100%の水素ガス濃度を維持したガスを、一定時間流入口9より流入している時の水素ガスセンサ1の共振周波数変化量を示している。

【0012】このグラフより、前記実験装置7に流入するガスの水素ガス濃度の増加とともに、共振周波数変化量が増加しており、さらに、前記水素ガス濃度の減少とともに、共振周波数変化量が減少していることが明らかである。そして、水素ガス濃度を0%まで下げきった時には、共振周波数変化量は0となっていることがわかる。従って、一度使用した本発明による水素ガスセンサ1は、初期状態とほぼ同じ状態となるため、再度この水素ガスセンサ1を使用して水素が存在する雰囲気中の水素ガス濃度の測定を行っても、誤差が生じるおそれを低減できる。

【0013】さらに、前記実験装置7に流入するガスの水素ガス濃度を増加させている時の各濃度の共振周波数変化量と、水素ガス濃度を減少させている時の各濃度の共振周波数変化量はほぼ同じ値となっている。従って、本発明による水素ガスセンサ1は、それが置かれた雰囲

気中の水素ガス濃度が途中で変化したとしても、生じる誤差が大きくなることなく、連続的に測定を行なうことが可能になるという付随効果も有する。

【0014】なお、本発明者は、水晶振動子4上に炭素層2を形成せず、水晶振動子4上に直接パラジウムと銀の合金からなる水素ガス選択層3を形成して前記実施例と同様の実験を行なった。この場合も、最終的に水素ガス濃度を0%まで減少させると、初期状態に対しての共振周波数変化量はほぼ0となることを確認している。

10 【0015】また、本発明による水素ガスセンサは、実施例のように平板状として両面に電極を取り付けることが望ましいが、平板状に限定されるものではなく、雰囲気中の水素ガスと水素ガス選択層との接触面積を大きくする為、変形させることも考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる水素ガスセンサの構成を示した図である。

【図2】本発明にかかる水素ガスセンサを利用して、水素ガス濃度測定を行なった際の実験構成図である。

【図3】本発明にかかる水素ガスセンサを利用して、水素ガス濃度測定を行なった際の実験結果グラフである。

【符号の説明】

1 水素ガスセンサ

2 炭素層

3 水素ガス選択層

4 水晶振動子（圧電振動体）

5 導線

6 電極

7 実験装置

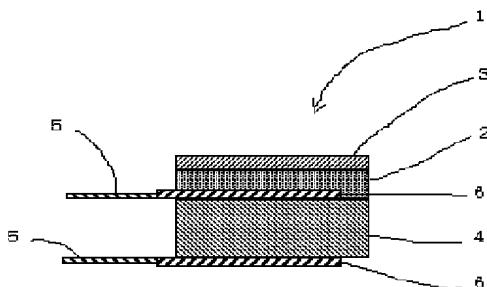
8 Oリング

9 ガス流入口

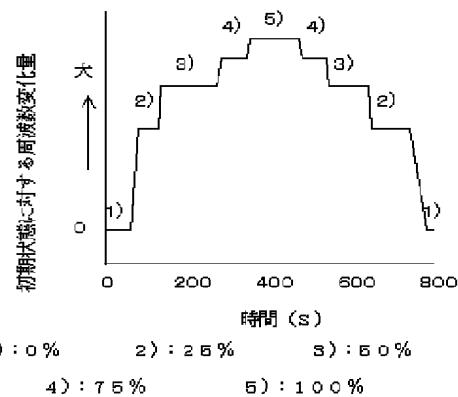
10 ガス出口

11 ガス流通路

【図1】



【図3】



【図2】

